

## Badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach leśnych na przykładzie Gór Świętokrzyskich

Zdzisław M. Migaszewski\*, \*\*, Agnieszka Gałuszka\*\*, Anna Świercz\*\*\*, Jarosław Kucharzyk\*

*Badania geochemiczne gleb i skał oraz biogeochemiczne porostów, sosny i mchów prowadzone są w ekosystemach leśnych Gór Świętokrzyskich od 1994 r. Obejmują one kompleksowe oznaczenia pierwiastków śladowych, związków organicznych, stabilnych izotopów siarki oraz badania specjacji, czyli związku niektórych pierwiastków z frakcjami mineralnymi i organicznymi gleb. Niniejszy artykuł podsumowuje wyniki badań wykonanych dla pięciu charakterystycznych siedlisk regionu w latach 1998–1999. Stwierdzono lokalne wzbogacenia poszczególnych poziomów (podpoziomów) glebowych w różne asocjacje pierwiastków. Zwraca uwagę podwyższona koncentracja rtęci w podpoziomie fermentacyjno-humusowym (Ofh). Potwierdzono zróżnicowany rozkład zawartości wielu pierwiastków w igłach 1-letnich, 2- i 3-letnich. Koncentracje metali ciężkich i siarki w glebach i badanych biowskaźnikach roślinnych wykazują dalszy spadek w porównaniu z 1994 r., osiągając w plechach porostów i igłach sosny wartości prawie takie same jak w N i E Finlandii.*

**Słowa kluczowe:** gleby, skały, biowskaźniki roślinne, pierwiastki śladowe, specjacja, ekosystemy leśne, Góry Świętokrzyskie

Zdzisław M. Migaszewski, Agnieszka Gałuszka, Anna Świercz & Jarosław Kucharzyk — **Geochemical and biogeochemical studies in forest ecosystems exemplified by the Holy Cross Mts (central Poland).** Prz. Geol., 49: 621–626.

*S u m m a r y.* Geochemical and biogeochemical studies of soils, rocks, and plant indicators have been carried out since 1994. Their scope encompasses trace element and organic compound determinations, sulfur stable isotope measurements, and speciation, i.e. the relationship between some elements and mineral or organic fractions of soil horizons. The present paper summarizes the results of 1998–1999 investigations performed in five characteristic habitats of the region. Some of the soil horizons (subhorizons) show elevated levels of different element associations. The organic fermentative-humic subhorizon (Ofh) is marked by the highest level of mercury. Diverse concentrations of many elements was confirmed in 1-, 2- and 3-year age pine needles. The contents of heavy metals and sulfur in soils and plant bioindicators reveal a gradual decrease compared to those in 1994. In general, lichen thalli and pine needles reach levels close to those in N and E Finland.

**Key words:** soils, rocks, plant bioindicators, trace elements, spation, forest ecosystems, Holy Cross Mts

Badania geochemiczne gleb i podłoża skalnego oraz biogeochemiczne wskaźników roślinnych w wybranych siedliskach Gór Świętokrzyskich wykonano w latach 1998–1999. Ich celem było wyznaczenie koncentracji i mobilności geochemicznej pierwiastków w obrębie pięciu profilów glebowych oraz ustalenie ich ewentualnego wpływu na skład chemiczny biowskaźników roślinnych — plech porostów *Hypogymnia physodes* oraz ich podłoża — kory sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*). W przypadku jednego stanowiska (Wymysłów) określono również zawartość pierwiastków śladowych w plechach wymienionego gatunku porostu, rosnącego odpowiednio na korze brzozy brodawkowatej (*Betula pendula*) i dębu szypułkowego (*Quercus robur*).

Kompleksowe badania gleb, podłoża skalnego i biowskaźników roślinnych umożliwiają wyznaczenie nie tylko stopnia skażenia środowiska przyrodniczego, lecz również na określenie wpływu naturalnych lub antropogenicznych źródeł skażeń. Ekosystemy leśne położone z dala od aglomeracji miejsko-przemysłowych są też interesującymi obszarami do prowadzenia porównawczych badań geochemicznych i biogeochemicznych, z uwagi na możliwość wyznaczenia w nich koncentracji pierwiastków (a także związków organicznych) zbliżonych do naturalnych. Uzyskane wyniki pozwalają lepiej interpretować procesy geochemiczne zachodzące w różnych systemach

przyrodniczych o znacznym wpływie czynnika antropogenicznego.

Wymienione badania stanowią kontynuację polsko-amerykańskiego projektu finansowanego przez Maria Curie-Skłodowska Joint Fund II (Migaszewski & Paślowski, 1996; Migaszewski, 1997, 1998). Z pięciu wytypowanych stanowisk badawczych, cztery znajdowały się w pobliżu stanowisk objętych wymienionym projektem. Szczegółowe badania geochemiczne i biogeochemiczne są kontynuowane w rejonie Góry Psarskiej, Wymysłowa i Stokówki, obejmując m.in. oznaczenia izotopowe (Gałuszka) i specjację pierwiastków śladowych (Kucharzyk).

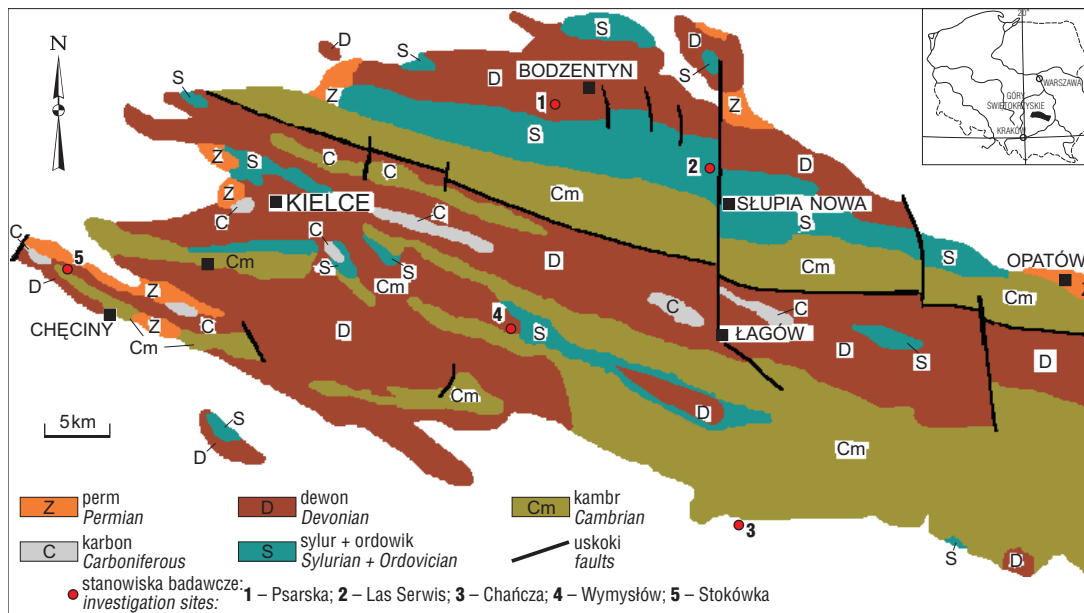
### Lokalizacja i charakterystyka przyrodnicza stanowisk badawczych

Obszar badań obejmował tereny zróżnicowane morfologicznie — płaskodenne doliny rzeczne (Las Serwis, Chańcza, Wymysłów), pasma wzgórz (Stokówka) i góry (Psarska; ryc. 1). Lokalizację pięciu stanowisk badawczych oparto na kryterium występowania podstawowych typów gleb charakterystycznych dla regionu świętokrzyskiego: rankerów brunatnych — Ol-Ofh-Ah-AhBbrC-BbrC-R (Góra Psarska), brunatnych kwaśnych oglejonych — Ol-Ofh-Ah-Bbr-Cgg (Las Serwis), płowych opadowo-glejowych — Ol-Ofh-AhE-Eet-Bt-Cgg (Chańcza), bielico-rdzawych — Ol-Of-Ofh-AE-Bvfe-Bv-C1-C2 (Wymysłów) i rędzin brunatnych — Ol-A-BbrC-Cca-R (Stokówka), jak również obecności podstawowego biowskaźnika roślinnego — porostu z gatunku *H. physodes*. Położenie geograficzne stanowisk wyznaczono w oparciu o *Global Positioning System* z dokładnością do  $\pm 15$  m, co umożliwia szybkie ich dowiązanie do sieci monitoringu

\*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

\*\*Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce, e-mail zmig@pu.kielce.pl

\*\*\*Akademia Świętokrzyska, Instytut Geografii, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce



Ryc. 1. Mapa lokalizacji stanowisk badawczych na tle budowy geologicznej Gór Świętokrzyskich  
Fig. 1. Location of investigation sites and the geologic setting of the Holy Cross Mts

regionalnego. Wymienione stanowiska występowały w obrębie trzech zespołów (zbiorowisk) roślinnych:

1 — kwaśnej buczyny niżowej (*Luzulo pilosae* — *Fagetum*) — Góra Psarska,

2 — postaci degeneracyjnej boru mieszanego (*Quercu roboris* — *Pinetum*) — Las Serwis, Chańcza, Wymysłów,

3 — wapieniolubnych muraw kserotermicznych związku *Seslerio-Festucion duriusculae* (postaci degeneracyjnej).

Zarówno topografia, jak również rozkład przestrzenny gleb i zespołów (zbiorowisk) roślinnych, są związane ściśle z budową geologiczną regionu. W omawianym przypadku stanowiska badawcze znajdowały się w obrębie trzech różnowiekowych jednostek geologiczno-strukturalnych, wyróżniających się odmiennym składem litologicznym podłoża (ryc. 1):

1 — synklina bodzentyńska (w północnym skrzydle sęki łysogórskiej),

□ piaskowce kwarcytyczne i kwarcyty dewonu dolnego serii klonowskiej (Góra Psarska),

□ łupki ilaste graptolitowe i szarogłazy syluru (Las Serwis),

2 — synklina gałęzicko-bolechowicko-borkowska (w północnym skrzydle antykliny checińskiej i antyklinorium checińsko-klimontowskiego),

□ wapienie dewonu środkowego/górnego (Stokówka),

□ piaskowce kwarcytyczne i kwarcyty dewonu dolnego oraz wapienie dewonu środkowego (Wymysłów),

3 — SE obrzeżenie cokołu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich — węglanowo-teryogeniczne osady miocenu (Chańcza).

W rejonach Lasu Serwis, Chańczy i Wymysłowa gleby rozwinięte są na utworach połodowcowych o miąższości kilku metrów. Stanowią one materiał allochtoniczny w stosunku do ich podłoża skalnego.

Prace terenowe obejmowały wyznaczenie stanowisk badawczych, wykonanie zdjęcia fitosocjologicznego, profilowanie gleb i opróbowanie Z każdego wydzielonego poziomu glebowego pobrano próbki o wadze ok. 0,5–1 kg. Na dwóch stanowiskach opróbowano również wychodnie skał — piaskowców kwarcytycznych (Góra Psarska) i wapieni (Stokówka). Plechy porostu *H. physodes* wraz z korą pobrano z pojedynczych drzew sosny *P. sylvestris* (z Góry Psarskiej, Lasu Serwis, Chańczy i Wymysłowa), a w

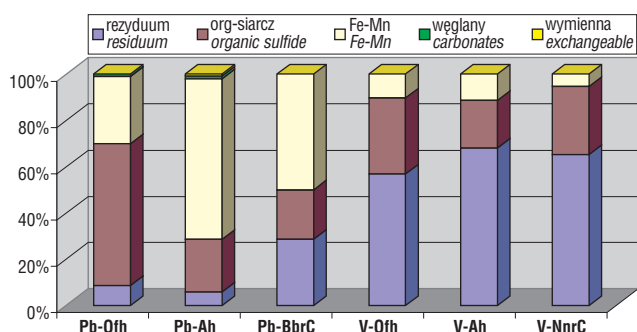
rejonie Wymysłowa dodatkowo z brzozy *B. pendula* i dębu *Q. robur*. Porosty zbierano z wysokości od 25 cm do 2 m w ilości ok. 40 g. Rozdzielenia plech porostów od kory dokonano w dniu opróbowania. Z wyjątkiem jednego stanowiska (Stokówka) nie zebrano igieł sosny, ze względu na brak możliwości dotarcia do szczytowych partii drzew. W omawianym przypadku pobrano próbki igieł jednorocznych, dwu- i trzyletnich (po 50 g) z pojedynczego drzewa, rosnącego w odległości do 3 m od szybiku.

Z uwagi na śladowe koncentracje (rzędu ppm) wielu pierwiastków, bardzo istotne było ograniczenie w czasie pobierania próbek, wpływu substancji zanieczyszczających z zewnątrz. W trakcie opróbowania używano łopatek teflonowych, noży ze stali nierdzewnej oraz niekiedy rękawiczek chirurgicznych (po usunięciu talku). Nie noszono też biżuterii i innych wyrobów wykonanych z oznaczanych metali, jak również nie palono papierosów.

#### Przygotowanie pobranego materiału do badań laboratoryjnych

Próbki gleb i roślinności przechowywano w torebkach papierowych celem uniknięcia rozwoju pleśni. Po wstępnym wysuszeniu, zostały one przewiezione do Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. Gleby suszono w temperaturze pokojowej, a następnie po usunięciu zanieczyszczeń rozdrobniono w młynku agatowym do frakcji <2 mm. Części próbek przeznaczone do analiz rozdrobniono w młynku ceramicznym do frakcji <0,063 mm i roztworzono w wodzie królewskiej\*. Z kolei rośliny wysuszone i oczyszczono (co zapobiegło rozwojowi grzybów i bakterii), trzykrotnie przepłukano wodą zdejonizowaną (w celu usunięcia pyłu mineralnego oraz pyłków, będących nośni-

\*Roztwór wody królewskiej (HCl–HNO<sub>3</sub> — 3:1) jest powszechnie stosowany do roztworzenia próbek środowiskowych w laboratoriach USA, Kanady i krajów europejskich. Pozwala on na rozpuszczenie otoczek substancji organicznej i penetrację ziaren detrytycznych. Stosowanie tego samego roztworu umożliwia też porównanie wyników oznaczeń, co ma szczególne znaczenie w przypadku wieloletnich badań monitoringowych



**Ryc. 2.** Procentowy rozdział Pb i V między frakcjami mineralnymi w profilu glebowym (Ofh, Ah, BbrC) Góry Psarskiej

**Fig. 2.** Percentage distribution pattern of Pb and V among mineral fractions in soil profile (Ofh, Ah, BbrC) at Psarska Mt.

kami wielu pierwiastków śladowych) i suszono w temperaturze pokojowej a następnie w suszarce (ok. 40°C) przez 24 godziny. Po rozdrobnieniu w młynku Fritscha do frakcji <0,063 mm, próbkę spopieleno w piecu elektrycznym w temperaturze ok. 450°C i roztworzono w wodzie królewskiej. Tak przygotowany materiał poddano następnie analizie chemicznej.

### Metody analityczne

Analizy chemiczne wykonane zostały zgodnie z metodą stosowaną w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie oraz w laboratoriach U.S. Geological Survey, Denver dla próbek środowiskowych (gleb, osadów i roślinności). Zakres metod i technik, wykorzystanych do oznaczenia ok. 30 pierwiastków śladowych oraz pH, TIC i TOC, obejmował:

1 — ICP-AES — emisyjną spektrometrię atomową z indukcyjnie sprzężoną plazmą (przy pomocy spektrometru firmy Jobin-Yvon, model JY 70 PLUS) do oznaczeń Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, S, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn,

2 — FAAS — atomową spektrometrię absorpcyjną przy użyciu spektrometru PU 9100 X firmy UNICAM, jako uzupełnienie do oznaczeń pierwiastków wymienionych w punkcie 1; technikę HGAAS z generacją wodorów do oznaczeń arsenu oraz technikę CVAAS metodą zimnych par do oznaczeń rtęci (wykorzystując spektrometr

firmy Perkin-Elmer 4100 ZL z przystawką przepływową FIAS 100),

3 — automatyczne miareczkowanie kulometryczne — do oznaczeń całkowitego węgla organicznego i nieorganicznego za pomocą kulomatu 702 C/S firmy Ströhlein,

4 — pehametrię do oznaczeń pH przy użyciu pehametru PH 204 firmy Slandi.

Z kolei, badania specjacji (związku niektórych pierwiastków z frakcjami mineralnymi i organicznymi gleb) wykonano w oparciu o następujący schemat ekstrakcyjny — 5-etapowego rozdziału na frakcje: (1) „wymieniana” (ekstrahent 0,01 mol/l NH<sub>4</sub>Ac), (2) „węglanowa” (0,1 mol/l HAc), (3) tlenków Fe i Mn” (0,04 M NH<sub>2</sub>OH HCl), (4) „organiczna i siarczkowa” [30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2 (HNO<sub>3</sub>)] oraz (5) „pozostałość (reziduum)” (HF + HClO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>). Oznaczenia pierwiastków w roztworach po ekstrakcji wykonano przy użyciu spektrometrów ICP JY 70 PLUS i JY PANORAMA (z plazmą poziomą).

### Wyniki i dyskusja

**Gleby.** Koncentracje pierwiastków śladowych w poziomach glebowych są wypadkową składu litologiczno-petrograficznego podłoża skalnego (skał *in situ* lub allochtonicznych pochodzenia wodnolodowcowego), czynników edaficznych oraz zasięgu i składu zanieczyszczeń atmosferycznych (Brooks, 1979, 1983; Kovalevskii, 1987; Dunn, 1986, 1989; Dunn i in., 1992; Migaszewski & Gałuszka, 1998). Niezależnie od typu gleb, niektóre pierwiastki (Ca, Cd, P, S, Zn, niekiedy Ba, Cu, Mn, Pb, Sr) wykazują tendencję do koncentrowania się w poziomie organicznym (O); tylko w nielicznych przypadkach Ba, Cu i Pb tworzą podwyższone koncentracje w poziomie próchnicznym (A).

Wzbogacenie poziomu organicznego w siarkę i metale wiąże się z obecnością rozkładających się liści, igieł, kory, gałęzi, itp. Żywe liście i igły spełniają rolę zarówno „naturalnego parasola”, wychwytyjącego znaczne ilości zanieczyszczeń atmosferycznych, jak również specyficznego „akumulatora” wielu pierwiastków (Dunn i in., 1992). Po opadnięciu na ziemię, liście i igły podlegają procesowi rozkładu, zasilając jednocześnie ściółkę leśną (Ol) w wiele pierwiastków.

Poziom próchniczny charakteryzuje się z kolei dużą zawartością koloidów organicznych i ilastych, adsorbujących różne składniki chemiczne. Powyższą zależność ilustrują najlepiej zawartości As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, S i Zn między poziomami (i podpoziomami) Ol,

**Tab. 1.** Zawartość As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Pb, S i Zn w profilu glebowym rankeru brunatnego i kwarcycie z Góry Psarskiej

Table 1. Concentrations of As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Pb, S and Zn in brown ranker soil profile and quartzite from Psarska Mt.

Poziomy (podpoziomy) glebowe/skała	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	S	Zn
	ppm					%	ppb	ppm		%	ppm
Ol	<5	57	2,8	2	12	0,08	131	3016	28	0,112	286
Ofh	<5	85	1,7	8	11	0,50	252	1834	95	0,970	153
Ah	9	122	0,5	9	7	0,65	201	1926	147	0,450	66
AhBbrC	<5	102	<0,5	8	3	0,67	73	1810	24	0,016	48
BbrC	<5	56	<0,5	10	3	0,63	39	428	10	0,110	34
Piaskowiec	<5	12	<0,5	9	2	0,11	6	32	7	0,005	13



**Tab. 2. Zawartości As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, S i Zn w profilu glebowym rędziny brunatnej i wapieniu Stokówki**  
 Table 2. Concentrations of As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, S and Zn in brown rendzina soil profile and limestone from Stokówka Mt.

Poziomy (podpoziomy) glebowe/skała	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	S	Zn
	ppm					%	ppb	ppm		%	ppm
Ol	15	40	1,2	8	17	0,64	89	220	124	0,070	94
A	12	27	0,7	8	11	0,61	46	171	90	0,016	48
BbrC	5	24	<0,5	8	5	0,49	40	112	53	0,010	32
Cca	6	42	0,6	14	8	0,95	120	236	83	0,010	42
Wapień	<5	3	<0,5	2	3	0,05	16	69	24	0,007	6

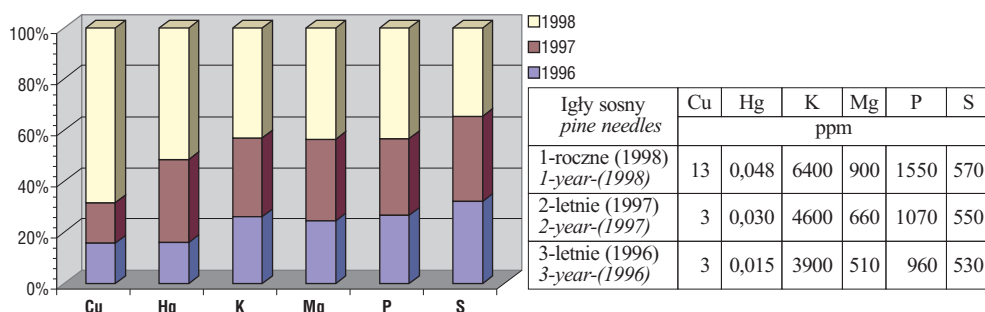
Ofh, Ah, AhBbrC i BbrC rankeru brunatnego z Góry Psarskiej (tab. 1).

Inna grupa oznaczonych pierwiastków (Al, Ce, Cr, Fe, La, Nd, Ni, Th oraz częściowo K, Mg, Na, V) wykazuje tendencję do wzrostu zawartości w poziomie wzbogacenia czyli iluwalnym (B) lub skały macierzystej — zwierzeli (C). Z pozostałych pierwiastków, Y oraz prawdopodobnie As i Be nie ujawniają wyraźnego powinowactwa geochemicznego z określonym poziomem (podpoziomem) genetycznym.

W profilu na Stokówce w poziomie skały macierzystej, czyli zwierzeli (Cca), leżącym bezpośrednio na wapieniach, zanotowano w porównaniu z nadległym poziomem przejściowym iluwalnym brunatnym — skały macierzystej (BbrC) wyraźny wzrost zawartości Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Ti, V i Zn, co należy wiązać zarówno z obecnością w wapieniach rozproszonej mineralizacji siarczkowej i barytowej, jak również utworów krasu kopalnego (tab. 2).

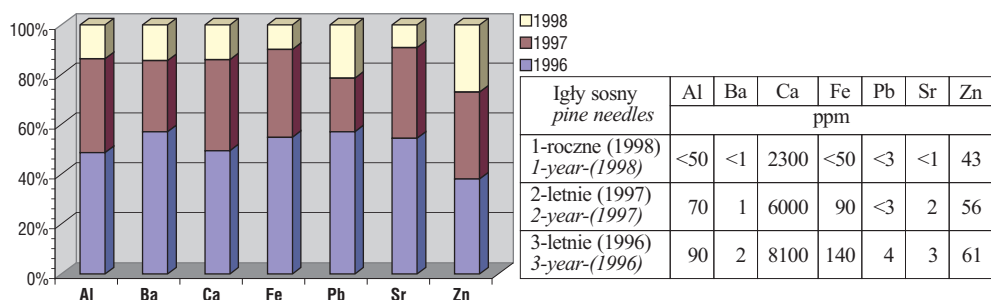
Częściowy wpływ antropogeniczny ilustrują najlepiej dwa profile glebowe, obejmujące podłoże skalne z Góry Psarskiej i Stokówki. Poziomy O i A wykazują wzbogacenie w wiele pierwiastków przekraczające wielokrotnie ich klarki w piaskowcach kwarcytowych (Góra Psarska) i wapieniach (Stokówka).

Nie stwierdzono korelacji między całkowitą koncentracją pierwiastków śladowych a wartościami pH (3,99–7,86) i TOC (0,06–42,80%) lub odpowiednio zawartością frakcji poniżej 0,005 mm (0–47%) w poszczególnych poziomach glebowych. Wynika to z obecności w glebie trudno rozpuszczalnych minerałów lub pyłów, np. tlenków lub krzemianów metali. Pierwiastki śladowe, występujące w nich w postaci podstawień izomorficznych lub zasorbowanej, pozostają unieruchomione przez pewien czas, nie uczestnicząc w obiegu geochemicznym. Należy przypuszczać, że zmiany pH oraz koncentracje naturalnych sorbentów wywierają wpływ na mobilność pierwiastków biodostępnych, występujących w postaci związków rozpuszczonych w wodzie.



**Ryc. 3.** Procentowy rozdział zawartości Cu, Hg, K, Mg, P i S między 3- i 2-letnimi oraz 1-rocznymi igłami sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) ze Stokówki

**Fig. 3.** Percentage distribution pattern of Cu, Hg, K, Mg, P and S among 3-, 2-, and 1-year old Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles at Stokówka Mt.



**Ryc. 4.** Procentowy rozdział zawartości Al, Ba, Ca, Fe, Pb, Sr i Zn między 3- i 2-letnimi oraz 1-rocznymi igłami sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w rejonie Stokówki

**Fig. 4.** Percentage concentration pattern of Al, Ba, Ca, Fe, Pb, Sr and Zn among 3-, 2-, and 1-year old Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles at Stokówka Mt.

Badania specjacji ołowiu i wanadu w profilu glebowym Góry Psarskiej (Ofh, Ah, BbrC) wykazały zróżnicowany sposób związania tych pierwiastków z frakcjami organicznymi i mineralnymi (ryc. 2). Ołów ujawnia największy związek z frakcją „siarczkowo/organiczna” (dominuje w podpoziomie Ofh) i „tlenków Fe i Mn” (odpowiednio w Ah i BbrC). Frakcje „wymieniana” i „węglanowa” nie odgrywają w tym profilu większej roli dla ołowiu; udział procentowy ostatniej frakcji rośnie w poziomie BbrC.

W przypadku wanadu zaznacza się wyraźny związek z frakcją „rezidualną” badanych poziomów. Znacznie mniejszy jest udział frakcji „organiczno/siarczkowej”, niewielki „tlenków Fe i Mn”. Pozostałe dwie frakcje praktycznie nie posiadają większego znaczenia.

Porównując oba pierwiastki daje się zaobserwować wyraźnie większą biodostępność ołowiu, co może świadczyć o jego antropogenicznym pochodzeniu. Zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie zawartości ołowiu, jak również pewne różnicowanie się sposobów jego związania we frakcjach badanych poziomów glebowych. W przypadku wanadu zaznacza się wyraźnie jego związanie z fazą mineralną, odporną na działanie procesów geochemicznych. Pierwiastek ten wykazuje niewielkie zróżnicowanie zarówno pod względem koncentracji jak również w sposobie jego związania.

**Biowskaźniki roślinne.** W porównaniu z korą badanych drzew sosny, brzozy i dębu, plechy *H. physodes* wzbogacone były w Fe, K, Mg, Ni, P, S, Ti i Zn, natomiast zubożone w Ba i Sr, co najlepiej ilustruje tab. 3. Największe zróżnicowanie między plechami i korą notuje się w przypadku dębu. Dodatkowo, kora sosny ze wszystkich stanowisk zawiera więcej Ca i Pb niż rosnące na niej plechy porostu, co potwierdza wcześniejsze badania biogeochemiczne wykonane na obszarze Gór Świętokrzyskich (Migaszewski & Paślawski, 1996).

Wyniki wykonanych badań wskazują, że wieloletni biomonitoring powinien być prowadzony na tym samym gatunku porostu, rosnącym na ściśle określonym drzewie. Na obszarze Polski, najlepiej do tego celu nadają się, z uwagi na duży zasięg, plechy porostu *H. physodes* oraz kora sosny *P. sylvestris*.

Porównując analizy chemiczne plech *H. physodes* z 1996 i 1998 r. (Migaszewski, 1997), zanotowano niewielki wzrost zawartości Al (do 0,070%), Ca (do 0,13%), K (do 0,29%), Fe (do 0,121%), Mn (do 70 ppm), P (do 0,087%), Ti (do 36 ppm) i Zn (do 111 ppm) oraz odpowiednio spadek — Pb (do 10 ppm) i S (do 0,049%). W przypadku kory sosny zarejestrowano spadek zawartości wymienionych pierwiastków. Wyjątek stanowi cynk, którego zawartość wzrosła do 32 ppm. Poziom koncentracji siarki nie uległ natomiast zmianie (do 0,036%).

Igły sosny trzech przedziałów wiekowych (1996, 1997 i 1998) ze Stokówki ujawniały, w miarę posuwania się od najstarszych do najmłodszych, dwa przeciwstawne trendy — wzrostu (ryc. 3) i spadku (ryc. 4) koncentracji pierwiast-

ków. Do pierwszej grupy w kolejności malejącej należą Cu, Hg, K, Mg, P i S, natomiast do drugiej odpowiednio Zn, Pb, Ca, Al, Ba, Fe i Sr, co potwierdza wcześniejsze wyniki badań biogeochemicznych wykonanych na obszarze Gór Świętokrzyskich w latach 1994–1996 (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1997, 1998).

Wysoką zawartość Cu, K, Mg i P w najmłodszych igłach (ryc. 3) należy tłumaczyć zwiększoną asymilacją tych pierwiastków w okresie wzmózonego wzrostu igieł. Szczególnie silnie przyswajana jest miedź, co przypuszczalnie wiąże się z jej ważną rolą w metabolizmie młodych igieł.

Stosunkowo najmniejsze zróżnicowanie w trzech badanych przedziałach wiekowych igieł wykazuje siarka (ryc. 3). Jest ona niezbędna w procesach metabolicznych, wchodząc w skład trzech aminokwasów — metioniny, cysteiny i cystyny. Z drugiej jednak strony nadmierna jej koncentracja w powietrzu prowadzi do uszkodzeń aparatów szparkowych i rozwoju chloroz i/lub nekroz igieł. Konsekwencją tego procesu jest zahamowanie dalszej asymilacji siarki i ustabilizowanie się koncentracji omawianego pierwiastka w poszczególnych klasach wiekowych igieł.

Pierwiastki drugiej grupy nie są tak aktywne w procesach biogeochemicznych i wykazują tendencję do stopniowego akumulowania się w igłach w miarę upływu czasu.

Istnieje też grupa pierwiastków, których koncentracja jest względnie stała zarówno w igłach najmłodszych jak i najstarszych. Należą do nich obok S: B i częściowo Mn oraz prawdopodobnie Cd, Cr, Ni, Ti i V.

Zawartość siarki w igłach sosny waha się od 0,053 do 0,057%, grupując się w dolnych przedziałach koncentracji (0,038–0,090%) zarejestrowanych na obszarze Gór Świętokrzyskich w 1996 r. (Migaszewski, 1997). Niektórzy badacze przyjmują wartość 0,06% jako „normalną” koncentrację siarki w gatunku *P. sylvestris* (Dmuchowski & Bytnerowicz, 1995). Porównując analizy chemiczne igieł sosny zwyczajnej z 1996 i 1998 r., zanotowano spadek zawartości prawie wszystkich metali (w tym ołowiu do 4 ppm) i siarki (do 0,057%). Wyjątek stanowił cynk, którego zawartość wzrosła nieznacznie (do 61 ppm).

**Tab. 3. Koncentracje wybranych pierwiastków śladowych w plechach porostu *Hypogymnia physodes* na tle kory sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*), brzozy brodawkowatej (*Betula pendula*) i dębu szypułkowego (*Quercus robur*) ze stanowiska Wymysłów**

**Table 3. Concentrations of selected *Hypogymnia physodes* lichen thalli versus Scots pine (*Pinus sylvestris*), common birch (*Betula pendula*) and English oak (*Quercus robur*) bark at Wymysłów site**

Plechy porostu Kora drzew	Al %	Ba ppm	Fe %	Hg ppb	K	Mg	Ni ppm	P	S	Sr	Ti	Zn
					%			ppm				
plechy porostu	0,061	8	0,110	232	0,19	0,029	1	0,054	0,049	3	28	86
kora sosny	0,060	31	0,064	145	0,03	0,008	<1	0,024	0,038	5	18	50
plechy porostu	0,063	8	0,088	202	0,22	0,030	1	0,064	0,058	3	21	85
kora sosny	0,052	25	0,038	120	0,02	0,006	<1	0,022	0,033	5	12	37
plechy porostu	0,032	22	0,059	121	0,33	0,034	1	0,084	0,058	5	19	155
kora brzozy	0,008	59	0,016	42	0,02	0,007	<1	0,028	0,024	8	5	102
plechy porostu	0,058	38	0,084	162	0,28	0,057	1	0,076	0,103	8	29	61
kora dębu	0,011	100	0,010	20	0,08	0,035	<1	0,018	0,045	18	4	15

## Wnioski

Podwyższone koncentracje wielu pierwiastków w najwyższych poziomach glebowych (organicznym i próchnicznym), a szczególnie Ca i P oraz Cd, Mn, S, Sr i Zn w liściach (Ol), świadczą o wpływie zanieczyszczeń atmosferycznych. Zwraca uwagę skłonność rteci do gromadzenia się w podpoziomie fermentacyjno-humusowym (Ofh). Zróżnicowana mobilność geochemiczna pierwiastków i związany z tym ich rozkład przestrzenny w profilu, zależy od parametrów fizykochemicznych, strukturalnych, mineralnych i biotycznych gleby.

Nie stwierdzono związku między składem chemicznym gleb a biowskaźnikami roślinnymi. Należy tu jednak podkreślić, że interpretacja wyników badań biogeochemicznych roślin jest znacznie bardziej skomplikowana niż w przypadku gleb i skał. Stopień koncentracji określonych pierwiastków w roślinach zależy od wielu naturalnych czynników: topograficznych (wysokości, rozciągłości łańcuchów górskich), klimatycznych (nasłonecznienia, „róży” wiatrów, układów barycznych, temperatury, wilgotności), hydrologicznych, edaficznych (właściwości fizykochemicznych, strukturalnych, biotycznych i składu mineralnego gleby), fizjologicznych i genetycznych (Migaszewski & Gałuszka, 1998). Lokalne parametry topograficzne, klimatyczne i edaficzne są na ogół związane z budową geologiczną danego obszaru.

Powyższy fakt stwarza duże możliwości interpretacji danych. Miarą złożoności omawianego problemu jest przykład porostów, w których chelatujące metale kwasy organiczne są wytwarzane w coraz to większych ilościach na terenach wyżej położonych. W wyniku tego zjawiska dochodzi w sposób naturalny do podwyższenia zawartości metali w plechach porostów, rosnących w górach (Greene, 1993). Należy również przypuszczać, że w okresach wzmożonego metabolizmu, rośliny ujawniają zwiększoną asymilację wielu metali — różnice między majem i październikiem mogą być nawet 10-krotne. Kąt nachylenia zbocza i jego usytuowanie w stosunku do stron świata (szczególnie północ-południe) kontroluje procesy parowania i transpiracji; na półkuli północnej przebiegają one intensywniej na południowych zboczach. W klimacie umiarkowanym, północne zbocza charakteryzują się z kolei większą wilgotnością (pokrywa śnieżna leży tam dłużej), lecz jednocześnie krótszą ekspozycją na słońce.

Nie tylko zmiany sezonowe, lecz również roczne odgrywają dużą rolę w składzie chemicznym roślin (z wyjątkiem martwych tkanek), np. zewnętrznych części kory. W obu przypadkach przyswajanie pierwiastków zależy od fenologii (wpływu klimatu). W okresach suszy procesy metabolizmu i asymilacji pierwiastków ulegają zahamowaniu. Każdy gatunek roślin reaguje odmiennie naienne, sezonowe i roczne fluktuacje klimatyczne.

Wyniki badań geochemicznych i biogeochemicznych świadczą o stałej poprawie jakości powietrza i powolnej naturalnej detoksykacji gleb na obszarze Gór Świętokrzyskich. Powyższy trend potwierdzają też spadki emisji gazów i pyłów w atmosferze w skali regionalnej i krajowej (*Przeglądy Ekologiczne*, 1995; *Raport ...*, 1997).

W okresie ostatnich kilku lat zanotowano systematyczny spadek zawartości siarki i metali ciężkich w glebach i biowskaźnikach roślinnych (Migaszewski & Paślowski, 1996; Migaszewski, 1997, 1998). Jedyny wyjątek stanowi cynk, którego poziom wzrósł nieco we wszystkich badanych elementach środowiska przyrodniczego. Wiąże się to przypuszczalnie ze wzrostem jego ponadregionalnego tła

geochemicznego, będącego następstwem emisji przemysłowych pochodzących głównie z obszarów Moraw i Górnego Śląska.

Zawartości pierwiastków najbardziej toksycznych (As, Be, Cd, Cr, Hg i Pb) (Gough i in., 1979; Kabata-Pendias & Pendias, 1979, 1992, 1993; Migaszewski & Gałuszka, 1998) w glebach i biowskaźnikach roślinnych tylko sporadycznie wykraczały poza dopuszczalne wartości dla gleb (As >20 ppm, Pb >100 ppm) i roślin uprawnych (Cd >0,5 ppm, Pb >30 ppm); jedyny wyjątek w tym względzie stanowi rteć, która w ponad 70% próbek roślinnych przekraczała dopuszczalne maksymalne koncentracje 50 ppb.

Koncentracje siarki i metali ciężkich w badanych plechach porostów i igłach sosny z Gór Świętokrzyskich są prawie takie same jak w Finlandii (Migaszewski i in., w druku). Zawartość niektórych pierwiastków, jak np. siarki, zbliża się przypuszczalnie do poziomu „normalnego”, czyli koncentracji niezbędnych do podtrzymywania procesów metabolicznych.

Badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach leśnych Gór Świętokrzyskich były i są realizowane w ramach tematów statutowych Państwowego Instytutu Geologicznego — 6.20.1589.00.0, 6.20.9036.00.0 i 6.20.1512.00.0.

## Literatura

- BROOKS R.R. 1979 — Indicator plants for mineral prospecting — a critique. *J. Geochem. Explor.*, 12: 67–78.
- BROOKS R.R. 1983 — Biological Methods of Prospecting for Minerals. John Wiley & Sons. New York, Toronto.
- DMUCHOWSKI W. & BYTNEROWICZ A. 1995 — Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analyses of Scots pine (*Pinus sylvestris* L) needles. *Environm. Pollut.*, 87: 87–104.
- DUNN C.E. 1986 — Biogeochemistry as an aid to exploration for gold, platinum and palladium in the northern forests of Saskatchewan, Canada. *J. Geochem. Explor.*, 25: 21–40.
- DUNN C.E. 1989 — Developments in Biogeochemical Exploration. [W:] G.D. Garland (ed.) *Proc. Exploration '87*. Ontario Geol. Surv. Spec., 3: 417–438.
- DUNN C.E., ERDMAN J.A., HALL G. & SMITH S.C. 1992 — Biogeochemical Exploration Simplified. Notes for a short course on methods of biogeochemical and geobotanical prospecting — with emphasis on arid terrains (niepubl.).
- GOUGH L.P., SHACKLETTE H.T. & CASE A.A. 1979 — Element Concentrations Toxic to Plants, Animals, and Man. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1466.
- GREENE D.M. 1993 — <sup>137</sup>Cesium uptake in some lichens. Master's Thesis, Humboldt State University. Oct., 1993.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1979 — Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. *Wyd. Geol.*
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1992 — Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc. Florida.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1993 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN. Warszawa.
- KOVALEVSKII A. L. 1987 — Biogeochemical Exploration for Mineral Deposits (Second Ed.). VNU Science Press, Utrecht, The Netherlands.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1997 — Wpływ pierwiastków chemicznych i izotopów siarki na środowisko przyrodnicze Gór Świętokrzyskich. Podsumowanie. *Arch. PIG w Kielcach* nr 1436: 1–40 + aneks: 1–40.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1998 — Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996. *Geol. Quart.*, 42: 99–110.
- MIGASZEWSKI Z.M. & GAŁUSZKA A. 1998 — Biogeochemical studies — the present state of knowledge. *Prz. Geol.*, 46: 932–937.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., ŚWIERCZ A. & KUCHARZYK J. — Element concentrations in soils, and plants bioindicators in selected habitats of the Holy Cross Mts, Poland. *Water, Air, and Soil Pollut.* (w druku).
- MIGASZEWSKI Z.M. & PAŚLAWSKI P. 1996 — Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Geol. Quart.*, 40: 575–594.
- Przeglądy Ekologiczne 1995** — Polska. Organizacja Współpracy z Państwami o Transformującej się Gospodarce (OECD).
- Raport o stanie środowiska w województwie kieleckim w roku 1996.** *Bibl. Monit. Środow. Kielce* 1997.